

PAT-NO: JP02002260283A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002260283 A

TITLE: PHASE CHANGE OPTICAL RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: September 13, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ONAKI, NOBUAKI	N/A
ITO, KAZUNORI	N/A
MAGAI, MASARU	N/A
SUZUKI, EIKO	N/A
TASHIRO, HIROKO	N/A
YUZURIHARA, HAJIME	N/A
HARIGAI, MASATO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RICOH CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2001059441

APPL-DATE: March 5, 2001

INT-CL (IPC): G11B007/24, B41M005/26

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phase change optical recording medium that has a reflective heat radiator layer made at a low cost by using mainly silver.

SOLUTION: This optical recording medium has a reflective heat radiator 5 formed on either one of the surfaces of the recording layer 3 through a dielectric protective layer 4. The recording layer 3 is made of a phase change recording material that has a Sb₃Te semi-stabilizer layer. The dielectric

protective layer 4 is made of a material mainly consisting of ZrO_2
and the
reflective heat radiator layer 5 a material mainly of Ag.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

DERWENT-ACC-NO: 2003-022340

DERWENT-WEEK: 200508

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: A phase change optical recording medium has
high reliability even if a material which uses
inexpensive silver is used for a reflection radiation layer

INVENTOR: HARIGAYA, M; HIBINO, E ; ITO, K ; OHKURA, H ; ONAGI, N ;
SHINKAI, M
; YUZURIHARA, H

PATENT-ASSIGNEE: RICOH KK[RICO]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0059441 (March 5, 2001) , 2001JP-0054778
(February 28,
2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
US 6846611 B2	January 25, 2005	N/A
000 G11B 007/26		
<u>JP 2002260283 A</u>	September 13, 2002	N/A
010 G11B 007/24		
US 20030003395 A1	January 2, 2003	N/A
000 G11B 007/24		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
US 6846611B2	N/A	2002US-0085692
February 27, 2002		
JP2002260283A	N/A	2001JP-0059441
March 5, 2001		
US20030003395A1	N/A	2002US-0085692
February 27, 2002		

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24 , G11B007/26

RELATED-ACC-NO: 2002-717229

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002260283A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A phase change optical recording medium has a reflection radiation layer provided through a dielectric protective layer on at least one surface of a recording layer.

DETAILED DESCRIPTION - The recording layer consists of a phase change material having a Sb_3Te metastable phase. The dielectric protective layer consists of a material using ZrO_2 as its major constituent. The reflection radiation layer consists of a material using Ag as its major constituent.

USE - None given.

ADVANTAGE - Appropriately selecting the material for the recording layer and the material for the dielectric protective layer yields the phase change optical recording medium having high reliability even if the reflection radiation layer uses the material using the inexpensive silver as its major constituent.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: PHASE CHANGE OPTICAL RECORD MEDIUM HIGH RELIABILITY EVEN MATERIAL

INEXPENSIVE SILVER REFLECT RADIATE LAYER

DERWENT-CLASS: P75 T03 T04

EPI-CODES: T03-B01; T04-G04;

SECONDARY-ACC-NO:

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2003-017416

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-260283
(P2002-260283A)

(43) 公開日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 8 5 1 1 5 3 4	G 1 1 B 7/24	5 3 8 E 2 H 1 1 1 5 1 1 5 D 0 2 9 5 3 4 K
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	X
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-59441 (P2001-59441)

(22) 出願日 平成13年3月5日 (2001.3.5)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 小名木 伸晃

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 伊藤 和典

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74) 代理人 100082670

弁理士 西脇 民雄

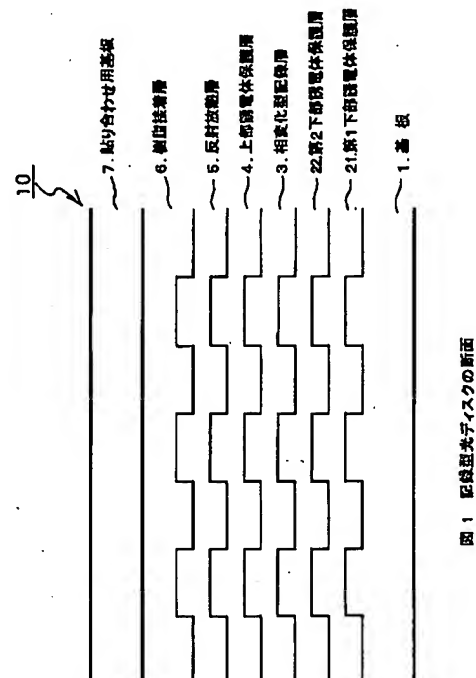
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相変化光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 廉価に構成できる銀を主体にした反射放熱層を備えた相変化光記録媒体を提供すること。

【解決手段】 記録層3の少なくとも一方の層面に誘電体保護層4を介して設けられた反射放熱層5を有する光記録媒体10である。この記録層3がSb₂Te準安定相を有する相変化記録材料であり、誘電体保護層4がZrO₂を主成分とした材料であり、反射放熱層5がAg主成分とした材料である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】記録層の少なくとも一方の層面に誘電体保護層を介して設けられた反射放熱層を有する光記録媒体において、

前記記録層が Sb_3Te 準安定相を有する相変化記録材料であり、

前記誘電体保護層が ZrO_2 を主成分とした材料であり、前記反射放熱層が Ag 主成分とした材料であることを特徴とする相変化光記録媒体。

【請求項2】前記 ZrO_2 を主成分とした材料が安定化ジルコニアであることを特徴とする請求項1記載の相変化光記録媒体。

【請求項3】前記 ZrO_2 を主成分とした材料が、

① $(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{CrO}_2)_x$ (式中、添え字 x は $0 \leq x \leq 50$ を満たすモル％で示された組成比を表す。)、

② $(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_x$ (式中、添え字 x は $0 \leq x \leq 30$ を満たすモル％で示された組成比を表す。)、

③ $(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{ReO})_x$ (式中、 Re は希土類元素を表す。)、 $(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{MgO})_x$ 、 $(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{CaO})_x$ 、 $(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ 又は $(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{TiO}_2)_x$ (前記式中、添え字 x は $0 \leq x \leq 20$ を満たすモル％で示された組成比を表す。) から選択されることを特徴とする請求項1記載の相変化光記録媒体。

【請求項4】前記反射放熱層が Ag-Cu 合金であって、 Cu の含有率が $0.1 \leq \text{Cu}/\text{Ag} \leq 10$ (式中、 Cu/Ag はモル比を表す。)であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の相変化光記録媒体。

【請求項5】前記記録層は、 ZrO_2 を主成分とした材料から形成される誘電体保護層により両面から挟まれることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の相変化光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銀を主成分とする反射放熱層を有する相変化光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、記録・消去が何度でも可能な書き換え型光ディスクとして、可逆的な結晶状態の変化を利用した相変化光記録媒体が開発されている。このような相変化光記録媒体は、基板と、この基板上に設けられた記録層とから構成され、この記録層は誘電体保護層により挟まれており、その一面には反射放熱層が設けられている。このような相変化光記録媒体はレーザー光のパワーを変化させるだけで、記録・消去が可能であるという利点を有する。

【0003】このような相変化記録方式では、記録膜を非晶質化させることによって記録ビットを形成し、結晶化させることによって消去を行う場合が一般的である。

【0004】ここで、初期化(消去、結晶化)は、レーザー光を照射して、記録層の結晶化温度より高く融点よ

りは低い温度で加熱し、ついで結晶化が十分なされる程度に遅い速度で冷却することにより行われる。

【0005】この誘電体保護層を構成する材料は、レーザー光に対して光学的に透明であること、融点・軟化点・分解温度が高いこと、形成が容易であること等の観点から選定されている。十分な耐熱性及び機械的強度を有する誘電体保護層としては、まず、金属の酸化物や窒化物等の誘電体薄膜が一般に用いられている。

【0006】これらの誘電体保護層とプラスチック基板とは熱膨張率や弾性的性質が大きく異なるため、記録・消去を繰り返すうちに、基板から誘電体保護層が剥がれてピンホールやクラックを生じる原因となる。また、プラスチック基板は、温度によって反りを生じやすいが、これによっても誘電体保護層の剥がれが生じることがある。それ故、この観点も踏まえた誘電体保護層を形成する材料の選定についても種々研究され、近年、 ZnS を主成分とし、 SiO_2 や Y_2O_3 等を混入させた誘電体保護層が提案され、この誘電体保護層は更に種々の改良が施されている(例えば、特開平8-180458号公報)。このような誘電体保護層は GeTeSb 等のカルコゲナイド系合金薄膜からなる記録層との密着性に優れているという利点を備えている。

【0007】一方、非晶質化(記録)は、レーザー光を照射して記録層を融点よりも高い温度まで加熱し、その記録層を急冷することによって記録ビットを形成することにより行われる。このため、記録層に隣接されて放熱層が設けられ、この放熱層は反射層と兼用されて一般には反射放熱層として設けられている。

【0008】ここで、一般に光記録媒体の反射層としては金またはアルミニウム合金が古くから広く用いられ、近年、銀合金も用いられつつある。

【0009】金は化学的に安定で反射率も高く、熱伝導率も高いため $\text{CD-Recordable (CD-R)}$ などに用いられているが、高価であるという欠点を備えている。これに対して、アルミニウム合金は安価で比較的高い反射率を有することから CD (compact disc) 、 $\text{DVD (digital versatile disc)}$ をはじめ、光磁気($\text{MO: magneto-optical}$)ディスクや $\text{CD-Rewritable (CD-RW)}$ などの記録系の光記録媒体にも広く用いられている。

【0010】銀は金と同等の反射率を備え、金よりも高い熱伝導率を有するために再生専用型、記録型を問わず、銀反射層を用いた光記録媒体では優れた初期特性を得ることができ、あらゆるタイプの光記録媒体に有用と考えられ、また金に比べれば安価であるという利点を備えている。さらに、銀はスパッタリングでの成膜速度がアルミニウムの約3倍早く高速で成膜できるという利点も備えている。

【0011】しかしながら、銀は化学的安定性に劣り、隣接する層からの各種の物質の影響や環境から取り込まれる水分などの影響で特性が変化し、経時的劣化により

反射率が低下して再生できなくなったり、再生時のエラー発生が多くなり、光記録媒体の信頼性が落ちる。これを解決するために光記録媒体に銀を用いる場合には、パラジウム(Pd)やロジウム等の添加物が添加された銀合金として用いるのが一般的である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、銀にパラジウムやロジウム等を添加すれば化学的安定性は改善するが、これらの添加物は高価であるという最大の欠点を備えている。

【0013】そこで、この発明は、このような従来の問題点に鑑み、廉価に構成できる銀を主体とした反射放熱層を備えた相変化光記録媒体を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者等の研究によれば、記録層を構成する材料、及びその記録層を覆う誘電体保護層を構成する材料を適切に選択することにより、反射放熱層の材料として廉価な銀を主体とした材料を用いた場合にも、光記録材料としての信頼性の高い相変化光記録媒体が提供できることを見出した。

【0015】すなわち、請求項1記載の発明は、記録層の少なくとも一方の層面に誘電体保護層を介して設けられた反射放熱層を有する光記録媒体において、前記記録層がSb₃Te準安定相を有する相変化記録材料であり、前記誘電体保護層がZrO₂を主成分とした材料であり、前記反射放熱層がAg主成分とした材料であることを特徴とする相変化光記録媒体である。

【0016】このように構成すれば、Sb₃Te準安定相を有する相変化記録材料から形成される記録層と反射放熱層との間に介在される誘電体保護層を構成する材料が化学的に安定でかつ低熱伝導率であるZrO₂を主成分とした材料が選択されたので、反射放熱層としてAg主成分とした材料から相変化光記録媒体が形成でき、相変化光記録媒体を廉価に提供できるようになった。

【0017】請求項2記載の発明は、前記ZrO₂を主成分とした材料が安定化ジルコニアであることを特徴とする請求項1記載の相変化光記録媒体である。

【0018】請求項2記載の発明によれば、請求項1記載の相変化光記録媒体におけるZrO₂を主成分とした材料の中で安定性に優れた最適材料が選択された。

【0019】請求項3記載の発明は、前記ZrO₂を主成分とした材料が、①(ZrO₂)_{100-x}(CrO₂)_x (式中、添え字xは0 ≤ x ≤ 50を満たすモル%で示された組成比を表す。)、②(ZrO₂)_{100-x}(Nb₂O₅)_x (式中、添え字xは0 ≤ x ≤ 30を満たすモル%で示された組成比を表す。)、③(ZrO₂)_{100-x}(ReO₂)_x (式中、Reは希土類元素を表す。)、(ZrO₂)_{100-x}(MgO)_x、(ZrO₂)_{100-x}(CaO)_x、(ZrO₂)_{100-x}(Y₂O₃)_x 又は(ZrO₂)_{100-x}(TiO₂)_x (前記式中、添え字xは0 ≤ x ≤ 20を満たすモル%で示された組

成比を表す。)から選択されることを特徴とする請求項1記載の相変化光記録媒体である。

【0020】請求項3記載の発明によれば、請求項1記載の相変化光記録媒体におけるZrO₂を主成分とした材料の中で最適材料の具体的組成が選択された。

【0021】請求項4記載の発明は、前記反射放熱層がAg-Cu合金であって、Cuの含有率が0.1 ≤ Cu/Ag ≤ 10 (式中、Cu/Agはモル比を表す。)であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の相変化光記録媒体である。

【0022】このように構成すれば、請求項1～3記載の作用効果に加え、反射放熱層の安定性及び熱伝導率が増大するので、ある時間の断熱とその直後のAg-Cu合金だけに実現できる急冷効果を組み合わせることによって極めて良好なジッターと、信頼性の高い繰り返し書き換え性を備えた相変化光記録媒体が提供される。

【0023】請求項5記載の発明は、前記記録層は、ZrO₂を主成分とした材料から形成される誘電体保護層により両面から挟まれることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の相変化光記録媒体である。

【0024】このように構成することにより、相変化光記録媒体の高感度化が期待される。特に、請求項5記載の相変化光記録媒体の発明を請求項3記載の相変化光記録媒体の発明に組み合わせた構成では、Sb₃Te準安定相を有する相変化記録材料から形成される記録層が低熱伝導率である誘電体保護層により挟まれることになり、これにより一層高感度化が図れた相変化光記録媒体が提供される。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明においては、記録層はSb₃Te準安定相を有する相変化記録材料が選択された。この相変化記録材料は、DVD-RAMやDVD-ROM以上の高密度記録が可能で、かつ、繰り返し記録回数が優れた材料として知られている(例えば、特開2000-43415号公報)。また、その公報によれば、このような相変化記録材料は、空間群Fm3mに属する準安定Sb₃Te相を有する材料と説明され、その格子定数は約0.62nmである。また、その公報によれば、このような準安定相は溶融後の急冷などにより生成し、Sb-Te共晶構造の記録層と異なり、SbとSb₂Te₃とに相分離せず、結晶粒界に起因する記録マークの乱れが生じずに高密度記録に適する結晶相となることが説明されている。

【0026】このような相変化記録材料では、記録時の非晶質化、消去時の結晶化は共に一旦融モードに入ることになり、記録及び消去のいずれの場合も記録膜が一旦熔けやすくなる。このため、Sb₃Te準安定相を形成する記録時には、記録層では熱を貯められること、また、その後記録層を急冷できることが求められる。

【0027】このことから、本発明における誘電体保護層はある一定時間熱を遮断することができ、かつ、その

後、この誘電体保護層があっても急冷ができることが必要となる。それ故、この誘電体保護層は適度に低熱伝導率であることが必要であると考えた。

【0028】そこで従来一般に用いられているZnS-SiO₂と同様な低熱伝導率を持つ材料を探索した。ここで、誘電体保護層を形成するような薄膜の熱伝導率の測定は一般には困難であるが、膜厚を一定に固定し誘電体保護層を形成する材料の種類を変えた場合の記録感度を調べることににより定性的に熱伝導率の序列を付けることを試みた。

【0029】その結果、例えば、SiN_xやSiO₂などの材料は熱伝導率が大きく、本発明には適切でなかったが、ZrO₂（酸化ジルコニウム）を主成分とした材料はZnS-SiO₂に比べて熱伝導率が低く、本発明で用いるSb₃Te準安定相を有する相変化記録材料を記録層とした相変化光記録媒体における誘電体保護層を構成する材料として適切であることが確認された。

【0030】このようなZrO₂を主成分とした材料を用いた場合、記録時に熱が拡散しすぎないためか低いジッターでマークを書き込めることが確認された。また、隣接トラックへの熱のにじみが少ないためか、クロスライトが生じにくいという長所も認めた。

【0031】さらに、酸化ジルコニウム系の材料は化学的に極めて安定であり、書き換えの熱で硫黄が乖離するような現象や、相変化光記録媒体を作成後、環境中から取り込まれる水分で潮解性をもつことも無く、したがって繰り返し書き換え性、保存信頼性ともに向上させられる。

【0032】また、ZrO₂にNb₂O₅、Y₂O₃、MgO、CaO、希土類酸化物を混合したものはZrO₂単体よりも熱伝導率が低下し、ZrO₂-CrO₂と同等の低熱伝導率を示し、本発明に用いる誘電体保護層を形成する材料として一層適切であることが確認された。

【0033】また、このようなZrO₂を主成分とした誘電体保護層を選択した場合、この誘電体保護層を構成する材料中に硫黄を含有させる必要がないので、反射放熱層を形成する材料として銀を主体としても、必ずしもパラジウムなどの貴金属を含有させなくてもよいことが確認された。

【0034】還元すれば、本発明によれば、誘電体保護層として一般的に広く使用されているZnS-SiO₂を用いなくても、繰り返し記録の優れた相変化光記録媒体が得られた。この相変化光記録媒体によれば、誘電体保護層に硫黄を含むZnS-SiO₂を用いなくてもよいので、銀を主体とする反射放熱層が硫化劣化されることがない。これにより、反射放熱層の化学的安定性を向上することができた。

【0035】また、本発明者等によれば、銀の高反射率、高熱伝導率、高速成膜などの特質を保ち、かつ化学的安定性を改善する安価な合金系として銀-銅合金が、

銀の耐食性を向上させるが、合金化による熱伝導率の低下をきたさないという、本発明の相変化光記録媒体の反射放熱層を構成する材料として最適であることが見出された。

【0036】すなわち、Cuの添加により銀の耐食性は向上されるが、合金化による熱伝導率の低下は抑制できる。この耐食性向上作用はPdやRhに比べて少ないが、このような反射放熱層はZrO₂を主成分とした材料から形成される誘電体保護層を介して高熱となる記録層と接することになり、この記録層には硫黄を含まなくてもよい。これにより、Sb₃Te準安定相を有する相変化記録材料を記録層とする相変化光記録媒体では銀-銅合金を材料として選択することにより反射放熱層としての耐食性には十分となる。これにより、このような構成によれば、反射層の耐食性と良好な記録特性、繰り返し書き換えの信頼性がすべて同時に向上する。

【0037】また、このような、銀-銅合金は、アルミニウム合金より反射率が高く、高速成膜でき、かつ金や銀-パラジウム合金、銀-ロジウム合金よりも安価である。

【0038】ここで誘電体保護層は極力熱を遮断することで、記録層が充分熔融した後に急冷すると、マークエッジの揺らぎが小さくできる。また冷却速度を大きくするためにあまり最高温度を高くしなくてもよいため、書き換えでの熱ダメージが減り、書き換え回数が向上する。

【0039】つぎに、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0040】図1は本発明の相変化光記録媒体の実施形態の一例である、相変化光記録媒体10の構造を示す断面図である。

【0041】この相変化光記録媒体10では、基板1の上に、下部誘電体保護層2（第1下部誘電体保護層21、第2下部誘電体保護層22）、相変化型記録層3、上部誘電体保護層4、反射放熱層5、樹脂保護層6、貼り合わせよう基板7が積層されている。

【0042】ここで、本発明において、記録層と反射放熱層との間に介在される誘電体保護層は上述の図1では上部誘電体保護層4に相当する。ここで、誘電体保護層を上部と下部とに分けたのは、便宜的であり上下関係を説明するものではない。本発明の本質は、相変化型記録層3としてSb₃Te準安定相を有する相変化記録材料が選択され、上部誘電体保護層4として低熱伝導率と化学的安定性にすぐれた酸化ジルコニウム系が選択され、反射放熱層5として高熱伝導率と化学的安定性の良好なAg主成分とした材料を選択したことにある。それ故、成膜の順序が逆になる表面記録型の相変化光記録媒体であっても、本発明の本質は全く同様に適用できる。

【0043】また、本発明の相変化光記録媒体は、以下の実施例又はDVD系の相変化光記録媒体に見られるよ

うに、貼り合わせ用基板7に代えて樹脂保護層6等を介して同一又は異なる光記録媒体が互いに2枚貼り合わされた構造であってもよい。

【0044】下部誘電体保護層2、相変化型記録層3、上部誘電体保護層4、反射放熱層5は一般的にスパッタリング法で真空中で連続成膜される。成膜方法はイオンプレーティング、真空蒸着なども考えられるが、コスト、成膜の制御性の良さなどからマグネトロンスパッタリング法での作成が一般的である。

【0045】基板1は、記録再生用の光が透過する透明な物質であり、一般的にはポリカーボネート樹脂やガラスが用いられる。基板1の厚みは限定されないが、例えばCD系では1.2mm、DVD系では0.6mmである。特殊な相変化光記録媒体ではこれに限らない。また基板1にはアドレス情報を記録したり、トラッキングサーボのために、凹凸のビットやグルーブが形成されていてもよい。

【0046】下部誘電体保護層2は、通常スパッタリング法で形成され、光学的に透明で記録膜を水分やガスから遮断する能力が求められる。相変化光記録媒体の場合はZnS-SiO₂やTaO_xが一般的であり、本発明においては、この下部誘電体保護層2は通常材料を用いることができる。

【0047】この下部誘電体保護層2の膜厚も特に限定されず、40nm～250nmの範囲が一般的である。CD系では40nm～90nmの範囲、DVD系では50nm～100nmの範囲が一般的である。光学的な光閉じ込めと、基板への熱遮断および相変化型記録層へのガスや水分の遮断の3要素から膜厚は決定される。したがって記録再生の光波長が変わればこの膜厚は変動する。

【0048】このような下部誘電体保護層2としては、一般的にはZnS-SiO₂単層で構成されるが、2層以上の複層であってもよい。

【0049】この下部誘電体保護層2では、相変化型記録層3に一旦熱をためる必要があるため、可能ならば相変化型記録層3に隣接する位置に10nm程度の薄い層でよいので酸化ジルコニウム系のバリア層がある方が好ましい。この図1では、一例として下部誘電体保護層2を第1下部誘電体保護層21及び第2下部誘電体保護層22の2層構造の例が示され、この第2下部誘電体保護層22はこのバリア層に該当する。この酸化ジルコニウム系のバリア層としての好ましい例示は、上述の誘電体保護層（又は以下に説明される上部誘電体保護層4）に用いられる材料が例示される。

【0050】相変化型記録層3は記録時の熱によって光学定数が変化して記録マークを形成する物質で前述のように熔融消去型相変化材料のうち、融点が低く、記録感度の良いSb₂Te準安定相ベースの材料を用いる。代表的なものはCD-RWなどに実用化されている、AgInSbTeであり、その他、GeInSbTe、GeGaSbTe、GeBiInSbTeなどがある。これらのカルコゲナイド化合物の場合、結晶と非

晶質状態で記録、未記録の違いを作り、再生可能とされる。

【0051】この相変化型記録層3の膜厚は一般的には5nm～100nm程度の範囲を用いるが、10nm～30nm程度の範囲であるのが好ましい。膜厚が100nmよりも厚いと、記録時の熱干渉が大きくなり、小さなマークの大きさのばらつきが大きくなって、信号の時間軸揺らぎが大きくなり、結果としてエラー率が大きくなる場合がある。

【0052】また、10nm程度より薄いと、再生光での弱い熱でも記録マークが熱揺らぎを引き起こして消去され易くなる場合がある。

【0053】上部誘電体保護層4は、主に化学的安定性と熱遮断のために上述した誘電体保護層に用いられる酸化ジルコニウム系の材料が選択される。この上部誘電体保護層4の膜厚は、熱遮断するため10nm～100nm程度の範囲である。記録時の熱を相変化型記録層3から速やかに反射放熱層5へ流すためにはこの膜厚を10nm～30nm付近の厚さにするのが好ましい。

【0054】青色光を用い、かつ対物レンズの開口数(NA)が0.8以上になるような、極めて光が絞られているピックアップを備えたドライブにより書き込みが行われる光記録装置の場合は上部誘電体保護層4の膜厚はさらに薄く、5nm～10nmの範囲でよい。

【0055】記録密度や繰り返し書き換えをあまり重視しない場合は、この上部誘電体保護層4を厚くしてもよい。これにより記録感度が良くなる。また、記録マークと消去部の反射率がほぼ同等で位相差が大きく、消し残りの生じにくい位相差再生メディアを作ることができる。

【0056】反射放熱層5は、主に高熱伝導率と化学的安定性の観点から、上述したように銀を主体とする材料から選択され、好ましくは銅を0.5at%～10at%の範囲で含有した銀-銅合金である。この反射放熱層5は、通常スパッタリング法で形成することができる。

【0057】この反射放熱層5の膜厚は反射率の面では50nm程度あれば十分であるが、放熱の面からはこれより厚い方が良く、80nm～250nm程度の範囲が一般的である。あまり厚すぎるのは生産上、タクトが長くなり好ましくない。

【0058】反射率、放熱の面からは純銀が最良であるが、銅は銀の次に熱伝導率の大きな材料であり、銀に加えてもあまり熱伝導率が下がらない。銀の耐蝕性を向上するためにはアルミニウム(Al)やインジウム(In)などのように、他に耐食性を向上させる効果のある材料は多い。しかし、反射放熱層5の熱伝導率が相変化光記録媒体の繰り返し書き換え回数と密接に関係しており、熱伝導率が小さくなると、正比例して繰り返し書き換え回数も小さくなっていくことが本発明者等の研究により判明した。

【0059】この傾向は相変化型記録層3に本発明に類

似のSb及びTeを含む相変化記録材料であっても、例えば、化合物組成の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 組成の材料を用いた相変化光記録媒体では顕著ではなく、 Sb_3Te をベースとした記録層を用いた相変化光記録媒体に固有の現象である。これは、この $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ をベースとする化合物組成の場合、消去するための結晶化過程は固相で行われるため、平均記録温度がやや低くなるためと考えられる。

【0060】また、本発明者らの研究によれば、AlやIn、Sbなどのように銀の耐蝕性向上の効果が期待される添加元素は、僅か数%の添加で銀の熱伝導率を低くしてしまうことが判明した。

【0061】これに対し、Cuを添加したAg-Cu合金では、銅の添加量を多くしても、ほとんど熱伝導率が下がらないことが確認された。従来の追記型CDである、CD-Rなどでも反射率などに着目してAgに対する、PdやCuの添加が検討されているが、熱伝導率の詳細な挙動に注目し、極力大きい熱伝導率である耐蝕性合金として考えられたものは皆無であった。

【0062】銅の添加量は耐蝕性の面から多すぎると逆に耐蝕性が劣化する。0.1at%~10at%程度の範囲がよく、特に0.5at%~3at%程度の範囲が最適である。

【0063】樹脂保護層6はCD系のような単板メディアでは、成膜された膜を保護するために設けられている。DVD系では保護のためと、2枚貼り合わせるための接着層としての働きを兼ねている。一般的に有機系の紫外線硬化型樹脂などが用いられる。厚さは1 μm ~100 μm 程度が一般的であり、スピンコート法で塗布される。スプレー式、ロールコート式でも差し支えない。樹脂フィルムをロールで貼ることもある。

【0064】この相変化光記録媒体では基板1側から記録用の光を照射して、相変化型記録層3を相変化させて、光学定数を変えて情報信号を記録する。そして記録時より弱い再生光をあて、記録層の光学定数変化を光の反射率変化として再生する。

【0065】反射放熱層5の成膜時間はアルミニウム合金を同じ厚さ成膜するのに比べ、約1/3でよい。これは光記録媒体の製造上のタクトタイム短縮に大きく効果的であり、コスト低減につながる。

【0066】さらに本発明の銀-銅合金を用いた相変化光記録媒体は純銀反射放熱層を備えた相変化光記録媒体に比べて銀の耐腐食性が良いために信頼性と耐久性が改善している。高温高質下での保存試験を行ったときのエラー率の増加が抑えられる。

【0067】

【実施例】以下、実施例により本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例の構成に限定されるものではない。

【0068】酸化ジルコニウムに対して混合する材料のうち、 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 ReO_x (Reは希土類)はいわゆる安定化ジルコニアにするための材料であって、組成比はそれ

らに倣って作成した。組成範囲もこの知見から導くものである。

【0069】なお、以下の実施例では断りのない限り以下の方法にて相変化光記録媒体を試作し、その特性を評価した。

〔相変化光記録媒体の試作〕直径120mm、板厚0.6mm、ピッチ0.74 μm の螺旋状のグルーブが形成されたポリカーボネート基板1を用い、相変化光記録媒体を、下部誘電体保護層2、記録層3、上部誘電体保護層4及び反射放熱層5の膜組成等を種々変更して試作した。

【0070】成膜はすべてアネルバ製インラインスパッタリング装置ILC-3105を用いてスパッタリング法で行った。ガス圧力は2ミリTorrである。反射放熱層の組成はあらかじめこの組成で作成した合金ターゲットを用いた。

【0071】スパッタの後、紫外線硬化樹脂(大日本インキ社製SD301)をスピンコートし、紫外線で硬化させて樹脂保護層6を形成した。

〔特性評価〕660nm、NA0.65の光ピックアップをもつドライブで記録再生した。記録線速度は3.5m/sであり、ランダムなデジタル信号をEFM変調し、0.267 $\mu\text{m}/\text{bit}$ の記録密度で記録した。なお、記録ピークパワーは12mW、消去パワーは6.8mW、ボトムパワーは0.1mW、再生パワーは0.7mWを用いた。また、記録パルスはDVD-RW規格で規定されているものを用いた。

〔保存試験〕ディスクの半径30mmの位置に10トラック、1000回繰り返し書き換えを行った後、80°C85%RHの環境に500時間放置して再度ジッターを測定した。

実施例1

実施例1では以下の膜組成の相変化光記録媒体を試作した。

下部誘電体保護層:

第1下部誘電体保護層: ZnS-SiO_2 、膜厚65nm

第2下部誘電体保護層: $(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{CrO}_2)_x$ (添え字xはモル%であり、0, 10, 20, 30, 40又は50)、膜厚5nm

記録層: $\text{Ag}_3\text{In}_5\text{Sb}_{60}\text{Te}_{30}\text{Ge}_2$ (at%)、膜厚15nm

上部誘電体保護層: $(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{CrO}_2)_x$ (添え字xは上記の第2下部誘電体保護層に同じ)、膜厚15nm

反射放熱層: Ag-2at%Cu合金、膜厚150nm

なお、誘電体保護層の形成は、 $\text{ZrO}_2\text{-CrO}_2$ をターゲットとして用いて、高周波でスパッタリングをして成膜した。

【0072】以上の相変化光記録媒体の紫外線硬化樹脂からなる樹脂保護層の上面に膜のないクリヤ盤(貼り合わせ用基板7)を粘着シートにより貼り合せて評価ディスクとした。この紫外線硬化樹脂と貼り合せシートの合計厚さは約50 μm であった。

【0073】この評価ディスクをレーザー光で溶融結晶化させて、初期化して記録特性を評価した。

【0074】記録パワーが12mW程度でよいためにはZnS-

SiO₂のみのときの13nm以上に比べ、感度が向上している。

【0075】この評価ディスクの特性は良いものでは、初回記録後のジッター(σ/Tw)は6.5%であった。また1000回の繰り返し書き換え後のジッターは7.2%であり、10万回の繰り返し後のジッターも9%以下であって、極めて繰り返し書き換え性も良好であった。

【0076】この評価ディスクの保存試験では、初期ジッターが7.2%であったのに対し、保存後の真ん中3トラックの平均ジッターは8%であって、劣化は小さかった。また、目視でこの保存試験後の評価ディスクをランプにかざしてピンホールの出来方を観察したが、ピンホールは発生していなかった。

【0077】誘電体保護層の二酸化クロムの比率を増大すると、光の吸収が大きくなってディスクの反射率が低下した。したがって2酸化クロムを含有させることは好ましくなく、xの値がモル%で10~20程度の範囲で繰り返し書き換え性及び感度が良好であった。また、この範囲では反射率低下も許容限度であった。

【0078】また酸化ジルコニウム単体で使うよりは何かを混合する方が良い結果であった。これは異種の材料の混合で結晶性が悪くなり、非晶質様になっていくからと考えている。

実施例2

実施例2では、以下の膜組成の相変化光記録媒体を試作した。

下部誘電体保護層：

第1下部誘電体保護層：ZnS-Nb₂O₅ (15wt%)、膜厚65nm

第2下部誘電体保護層：(ZrO₂)₈₀(Nb₂O₅)₂₀ (添え字はモル%)、膜厚5nm

記録層：Ge₃In₅Sb₆₂Te₃₀ (添え字はat%)、膜厚15nm

上部誘電体保護層：(ZrO₂)₉₀(Nb₂O₅)₂₀ (添え字はモル%)、膜厚16nm

反射放熱層：Ag-2at%Cu合金、膜厚150nm

なお、誘電体保護層の形成は、(ZrO₂)₉₀(Nb₂O₅)₂₀ (添え字はモル%)をターゲットとして用いて、高周波でスパッタリングをして成膜した。

【0079】以上の相変化光記録媒体をおなじプロセスで作成した別のディスクと記録面同士を粘着シートで貼り合せて評価ディスクとした。紫外線硬化樹脂と貼り合せシートの合計厚さは約50μmであった。

【0080】この評価ディスクをレーザー光で熔融結晶化させて、初期化して記録特性を評価した。

【0081】この評価ディスクの特性は初回記録後のジッター(σ/Tw)は6.9%であり、1000回の繰り返し書き換え後のジッターは7.8%であった。

【0082】この評価ディスクの保存試験では、初期のジッターが7.8%に対し、真ん中3トラックの保存後のジッターは平均8.2%であって、劣化は小さかった。目視でこの保存試験後のディスクをランプにかざしてピンホ

ールの出来方を観察したが、ピンホールは発生していなかった。

【0083】誘電体保護層の酸化ジルコニウム中の酸化ニオブの比率を5モル%から35モル%まで10%ステップで振ると、酸化ニオブの含有量が多すぎると光の吸収が大きくなって評価ディスクの反射率が低下した。したがってあまりたくさん入れることはできず、酸化ニオブの含有量は5~20モル%程度の範囲が繰り返し書き換え性が良く、感度が良く、反射率低下も許容限度であった。

10 実施例3

実施例3では、以下の膜組成の相変化光記録媒体を試作した。

下部誘電体保護層(単層)：ZnS-SiO₂ (20at%)、膜厚75nm

記録層：Ag₃In₅Sb₆₀Te₃₀Ge₂ (at%)、膜厚15nm

上部誘電体保護層：(ZrO₂)₉₀(Y₂O₃)₁₀ (添え字はモル%)、膜厚15nm

反射放熱層：Ag-2at%Cu合金、膜厚150nm

以上の相変化光記録媒体を実施例2と同様に、おなじプロセスで作成した別のディスクと記録面同士を粘着シートで貼り合せて評価ディスクとした。紫外線硬化樹脂と貼り合せシートの合計厚さは約50μmであった。

【0084】この評価ディスクをレーザー光で熔融結晶化させて、初期化して特性評価を行った。

【0085】この評価ディスクの特性は初回記録後のジッター(σ/Tw)は7.0%であり、1000回の繰り返し書き換え後は7.6%であった。

【0086】また、この評価ディスクの保存試験では、初期のジッターが7.6%であるのに対し、真ん中3トラックの保存後のジッターは平均8.2%であって、劣化は小さかった。また、目視でこの保存試験後の評価ディスクをランプにかざしてピンホールのでき方を観察したが、ピンホールは発生していなかった。

【0087】酸化ジルコニウムと酸化イットリウムの混合体はスパッタ率が特に低く、成膜性の点でイットリウム系があまり多いと成膜中に熱で基板がダメージを受ける場合がある。本発明の酸化ジルコニウムの利点を引き出すにはいわず安定化ジルコニアが形成される10モル%程度の酸化イットリウムの添加がよいと考えている。

実施例4

実施例3では、以下の膜組成の相変化光記録媒体を試作した。

下部誘電体保護層(単層)：ZnS-SiO₂ (20at%)、膜厚75nm

記録層：Ag₃In₅Sb₆₀Te₃₀Ge₂ (at%)、膜厚15nm

上部誘電体保護層：(ZrO₂)₉₀(MgO)₁₀ (添え字はモル%)、膜厚15nm

反射放熱層：Ag-2at%Cu合金、膜厚150nm

以上の相変化光記録媒体を実施例2と同様に、おなじ

プロセスで作成した別のディスクと記録面同士を粘着シートで貼り合せて評価ディスクとした。紫外線硬化樹脂と貼り合せシートの合計厚さは約50 μ mであった。

【0088】この評価ディスクをレーザー光で熔融結晶化させて、初期化して記録特性を評価した。

【0089】この評価ディスクの特性は初回記録後のジッター(σ/Tw)は7.5%であり、1000回の繰り返し書き換え後のジッターは8.2%であった。

【0090】この評価ディスクの保存試験では、初期のジッターが8.2%であるのに対し、真ん中3トラックの保存後のジッターは平均8.6%であって、劣化は小さかった。また、目視でこの保存試験後の評価ディスクをランプにかざしてピンホールの出来方を観察したが、ピンホールは発生していなかった。

実施例5

実施例5では、以下の膜組成の相変化光記録媒体を試作した。

下部誘電体保護層(単層): $ZnS-SiO_2$ (20at%)、膜厚75nm

記録層: $Ag_3InSb_{60}Te_{30}Ge_2$ (at%)、膜厚15nm

上部誘電体保護層: $(ZrO_2)_{90}(CaO)_{10}$ (添え字はモル%)、膜厚15nm

反射放熱層: Ag-1at%Cu合金、膜厚150nm

以上の相変化光記録媒体を、実施例2と同様に、おなじプロセスで作成した別のディスクと記録面同士を粘着シートで貼り合せて評価ディスクとした。紫外線硬化樹脂と貼り合せシートの合計厚さは約50 μ mであった。

【0091】この評価ディスクをレーザー光で熔融結晶化させて、初期化した。

【0092】この評価ディスクの特性は初回記録後のジッター(σ/Tw)は7.3%であり、1000回の繰り返し書き換え後は7.7%であった。

【0093】この評価ディスクの保存試験では、初期のジッターが7.7%であるのに対し、真ん中3トラックの保存後のジッターは平均8.7%であって、劣化は小さかった。また、目視でこの保存試験後の評価ディスクをランプにかざしてピンホールの出来方を観察したが、ピンホールは発生していなかった。

実施例6

上部誘電体保護層に含まれる膜組成を $(ZrO_2)_{77}(Y_2O_3)_{3}(TiO_2)_{20}$ (添え字はモル%) として酸化ジルコニウムに含有される酸化物を複数混合したものを用いた以外は実施例5と同様にして相変化光記録媒体を試作し、評価ディスクを得た。

【0094】この評価ディスクの特性は良好であり、また、保存試験後の評価ディスクをランプにかざしてピンホールの出来方を観察したが、ピンホールは発生していません。ジッター劣化は小さかった。

実施例7

実施例1同様の相変化光記録媒体であるが、反射放熱層

を純Agとした。記録再生、保存試験も実施例1と全く同様に行った。初期のジッター、繰り返し記録での劣化の様子はほぼ同等であった。

【0095】1000回書き換えたトラックの保存試験後のジッターは9.4%になっており、Ag-Cu合金のときより劣化が大きかった。目視でのピンホール観察でピンホールが認められた。ディスク全面に数10 μ mのピンホールが多数発生していた。

実施例8

10 実施例1同様の相変化光記録媒体であるが、反射放熱層をAg-40at%Cuとして評価ディスクを試作した。

【0096】記録再生、保存試験も実施例1と全く同様に行った。初期のジッター、繰り返し記録での劣化の様子は実施例1とほぼ同等であった。

【0097】1000回書き換えたトラックの保存試験後のジッターは13%になっており、Ag-2at%Cu合金のときより劣化が大きかった。ドロップアウトがやや観察された。なお、目視でのピンホール観察ではピンホールは認められなかった。

20 【0098】以上の実施例1, 7, 8から、反射放熱層を構成する材料として、銅の所定量を配合した銀-銅合金が適していることが確認された。

比較例1

実施例1同様の相変化光記録媒体であるが、上部誘電体保護層をZnS-SiO₂とした。記録再生、保存試験も実施例1と全く同様に行った。初期のジッター、繰り返し記録での劣化の様子はほぼ同等であった。

【0099】1000回書き換えたトラックの保存試験後では信号に多数のドロップアウトが発生し、バーストエラーになっていた。また、目視でのピンホール観察ではピンホールは認められなかったが、光学顕微鏡で反射層側を観察すると、多数の黒点が観察された。これはAgの硫化物と推定され、これがエラーの原因と考えられる。

【0100】以上の実施例及び比較例から、本発明のAg-Cu合金反射層と硫黄を含まない、酸化ジルコニウムを主成分とする上部誘電体保護層の組み合わせは、反射放熱層の添加物としての銅の低コストと、誘電体保護層に硫黄が無いことによる反射放熱層の銀の劣化が防止できるので、従来のAgPd系合金を反射放熱層とした相変化光記録媒体を作成するよりも低コストで提供できる。

【0101】また記録層としてSb₃Teベースのものを選択し、ある時間の断熱と、その直後のAg-Cu合金だけに実現できる急冷効果を組み合わせることで、極めて良好なジッターと、信頼性の高い繰り返し書き換え性を獲得できた。

【0102】以上、発明の実施の形態につき説明したが本発明はこの実施の形態に限定されない。例えば、以上の説明では、書き換え型の相変化光記録媒体につき説明したが、書き換え型とほとんど同じ材料・層構成により、追記型の相変化光記録媒体も実現できる。この場

合、可逆性が無いという点でより長期にわたって情報を記録・保存でき、原理的にはほぼ半永久的な保存が可能となる。

【0103】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1記載の発明によれば、記録層を構成する材料、及びその記録層を覆う誘電体保護層を構成する材料を適切に選択することにより、反射放熱層の材料として廉価な銀を主体とした材料を用いた場合にも、光記録材料としての信頼性の高い相変化光記録媒体が提供できる。

【0104】請求項2記載の発明によれば、 ZrO_2 を主成分とした材料として安定化ジルコニアを選択することで、 ZrO_2 を主成分とした材料の中で安定性に優れた最適材料が選択された。

【0105】請求項3記載の発明によれば、請求項1記載の相変化光記録媒体における ZrO_2 を主成分とした材料の中で最適材料の具体的な組成が選択された。

【0106】請求項4記載の発明によれば、反射放熱層がAg-Cu合金であって、Cuの含有率が $0.1 \leq Cu/Ag \leq 10$ （式中、Cu/Agはモル比を表す。）であることにより、請求項1～3記載の作用効果に加え、反射放熱層の安定性及び熱伝導率が増大するので、ある時間の断熱とその

直後のAg-Cu合金だけに実現できる急冷効果を組み合わせることによって極めて良好なジッターと、信頼性の高い繰り返し書き換え性を備えた相変化光記録媒体が提供できた。

【0107】請求項5記載の発明によれば、記録層は ZrO_2 を主成分とした材料から形成される誘電体保護層により両面から挟まれることにより、相変化光記録媒体の高感度化が期待される。

【図面の簡単な説明】

10. 【図1】 本発明の実施の形態の一例である相変化光記録媒体の断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部誘電体保護層
- 21 第1下部誘電体保護層
- 22 第2下部誘電体保護層（バリア層）
- 3 相変化型記録層（記録層）
- 4 上部誘電体保護層（誘電体保護層）
- 5 反射放熱層
- 6 樹脂保護層
- 7 貼り合わせ用基板

【図1】

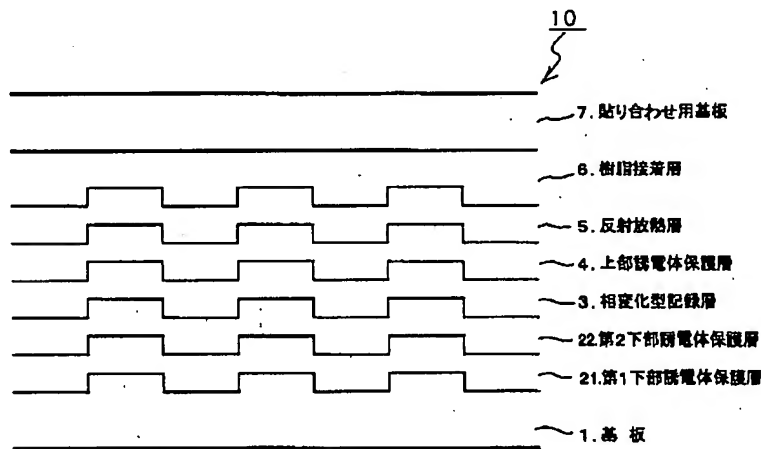


図1 記録型光ディスクの断面

フロントページの続き

(72)発明者 真貝 勝
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 鈴木 栄子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 田代 浩子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 譚原 肇

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 針谷 真人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

Fターム(参考) 2H111 EA04 EA12 EA23 FA01 FA12

FA14 FA18 FA21 FA23 FA25

FB09 FB12

5D029 JA01 LA14 MA13

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the phase change optical recording medium which has the reflective heat dissipation layer which uses silver as a principal component.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the phase change optical recording medium with which record and elimination used change of a reversible crystallized state as a possible erasable optical disk any number of times is developed. Such a phase change optical recording medium consists of a substrate and a recording layer prepared on this substrate, this recording layer of a dielectric protective layer is pinched, and the reflective heat dissipation layer is prepared in that whole surface. Such a phase change optical recording medium only changes the power of laser light, and has the advantage that record and elimination are possible.

[0003] The case where it eliminates by forming a record bit and making it crystallize by making record film make it amorphous in such a phase change recording method is common.

[0004] Here, initialization (elimination, crystallization) irradiates laser light, is heated at temperature [higher than the crystallization temperature of a recording layer] lower than the melting point, and when crystallization subsequently cools at a late rate to sufficient extent carried out, it is performed.

[0005] The ingredient which constitutes this dielectric protective layer is selected from viewpoints, like optically transparent being a thing, that the melting point, softening temperature, and decomposition temperature are high, and formation is easy to laser light. Generally as a dielectric protective layer which has sufficient thermal resistance and a sufficient mechanical strength, dielectric thin films, such as a metal oxide and a nitride, are used first.

[0006] Since coefficient of thermal expansion differs from an elastic property greatly, while these dielectric protective layers and plastic plates repeat record and elimination, they become the cause which a dielectric protective layer separates from a substrate and produces a pinhole and a crack. Moreover, although a plastic plate tends to produce curvature with humidity, peeling of a dielectric protective layer may arise also by this. So, many things are studied also about selection of the ingredient which forms the dielectric protective layer based also on this viewpoint, ZnS is used as a principal component in recent years, the dielectric protective layer in which SiO₂ and Y₂O₃ grade were made to mix is proposed, and amelioration of further versatility [protective layer / this / dielectric] is performed (for example, JP,8-180458,A). Such a dielectric protective layer is equipped with the advantage of excelling in adhesion with the recording layer which consists of chalcogenide type alloy thin films, such as GeTeSb.

[0007] On the other hand, amorphous-ization (record) irradiates laser light, heats a recording layer to temperature higher than the melting point, and is performed by forming a record bit by quenching the recording layer. For this reason, a recording layer is adjoined, a heat dissipation layer is prepared, and this heat dissipation layer is used also [reflecting layer], and, generally is prepared as a reflective heat dissipation layer.

[0008] Here, generally, as a reflecting layer of an optical recording medium, gold or an aluminium alloy is used widely [for many years], and a silver alloy is also used in recent years.

[0009] Although gold is chemically stable and its reflection factor is also high, and it is used for CD-Recordable (CD-R) etc. since thermal conductivity is also high, it has the fault of being expensive. On the other hand, since an aluminium alloy has a cheap and comparatively high reflection factor, it is widely used also for the optical recording medium of recording systems, such as an optical MAG (MO:magneto-optical) disk and CD-Rewritable (CD-RW), including CD (compact disc) and DVD (digital versatile disc).

[0010] Since it has a reflection factor equivalent to gold and has thermal conductivity higher than gold, if silver cannot ask the mold only for playbacks, and a record mold, but can acquire the initial property excellent in the optical recording medium using a silver reflecting layer, and is considered to be useful by all types of optical recording medium and is compared with gold, it is equipped with the advantage of being cheap. Furthermore, silver is equipped also with the advantage that the membrane formation rate in sputtering can form membranes early [of aluminum / about 3 time] at high speed.

[0011] However, a property changes under the effect of the moisture which silver is inferior to chemical stability and is incorporated from various kinds of effects and environments of the matter of the adjoining layer, a reflection factor falls by degradation with time, it becomes impossible to reproduce, error generating at the time of playback increases, and the dependability of an optical recording medium falls. In order to solve this, when using silver for an optical recording medium, it is common to use as a silver alloy with which additives, such as palladium (Pd) and a rhodium, were added.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, these additives are equipped with the greatest fault of being expensive, although chemical stability will improve if palladium, a rhodium, etc. are added to silver.

[0013] Then, this invention aims at offering the phase change optical recording medium equipped with the reflective heat dissipation layer which made the subject the silver which can be constituted at a low price in view of such a conventional trouble.

[0014]

[Means for Solving the Problem] Also when the ingredient which made the subject silver cheap as an ingredient of a reflective heat dissipation layer by choosing appropriately the ingredient which constitutes a recording layer, and the ingredient which constitutes a wrap dielectric protective layer for the recording layer was used according to this invention person's etc. research, it found out that a phase change optical recording medium with the high dependability as material for optical recording could be offered.

[0015] That is, invention according to claim 1 is a phase change optical recording medium characterized by for said recording layer being the phase change record ingredient which has a Sb_3Te metastable phase, being the ingredient with which said dielectric protective layer used ZrO_2 as the principal component, and being the ingredient which said reflective heat dissipation layer used as Ag principal component in the optical recording medium which has the reflective heat dissipation layer prepared in one [at least] stratification plane of a recording layer through the dielectric protective layer.

[0016] Thus, the ingredient which constitutes the dielectric protective layer which intervenes between the recording layers and the reflective heat-dissipation layers which will be formed from the phase change record ingredient which has a Sb_3Te metastable phase if constituted was chemically stable, and since the ingredient which used as the principal component ZrO_2 which is low-feeve conductivity was chosen, a phase change optical recording medium can be formed from the ingredient used as Ag principal component as a reflective heat-dissipation layer, and the phase change optical recording medium could offer at a low price.

[0017] Invention according to claim 2 is a phase change optical recording medium according to claim 1 characterized by the ingredient which used said ZrO_2 as the principal component being fully stabilized zirconia.

[0018] According to invention according to claim 2, the optimal ingredient which was excellent in

stability in the ingredient which used ZrO_2 in a phase change optical recording medium according to claim 1 as the principal component was chosen.

[0019] For invention according to claim 3, the ingredient which used said ZrO_2 as the principal component is $^{**}(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{CrO}_2)_x$ (among a formula). a suffix x expresses the presentation ratio shown by mol % which fills $0 \leq x \leq 50$. $^{**}(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_x$ (a suffix x expresses among a formula the presentation ratio shown by mol % which fills $0 \leq x \leq 30$.) $^{**}(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{ReO})_x$ (Re expresses rare earth elements among a formula.) $100(\text{ZrO}_2)-x(\text{MgO})_x$, $100(\text{ZrO}_2)-x(\text{CaO})_x$, $(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ or $(\text{ZrO}_2)_{100-x}(\text{TiO}_2)_x$ (a suffix x expresses the presentation ratio shown by mol % which fills $0 \leq x \leq 20$ among said formula.) from -- it is the phase change optical recording medium according to claim 1 characterized by being chosen.

[0020] According to invention according to claim 3, the concrete presentation of the optimal ingredient was chosen in the ingredient which used ZrO_2 in a phase change optical recording medium according to claim 1 as the principal component.

[0021] Invention according to claim 4 is a phase change optical recording medium according to claim 1 to 3 characterized by for said reflective heat dissipation layer being an Ag-Cu alloy, and the content of Cu being $0.1 \leq \text{Cu/Ag} \leq 10$ (Cu/Ag expressing a mole ratio among a formula.).

[0022] Thus, if constituted, since the stability and the thermal conductivity of a reflective heat dissipation layer will increase in addition to the operation effectiveness according to claim 1 to 3, the phase change optical recording medium equipped with a very good jitter and reliable repeat rewriting nature by combining the quenching effectiveness realizable only into the Ag-Cu alloy heat insulation of a certain time amount and just behind that is offered.

[0023] Invention according to claim 5 is a phase change optical recording medium according to claim 1 to 4 characterized by pinching said recording layer of the dielectric protective layer formed from the ingredient which used ZrO_2 as the principal component from both sides.

[0024] Thus, by constituting, high sensitivity-ization of a phase change optical recording medium is expected. Especially with the configuration which combined invention of a phase change optical recording medium according to claim 5 with invention of a phase change optical recording medium according to claim 3, it will be inserted by the dielectric protective layer whose recording layer formed from the phase change record ingredient which has a Sb_3Te metastable phase is low-fee conductivity, and the phase change optical recording medium which was able to attain high sensitivity-ization further by this is offered.

[0025]

[Embodiment of the Invention] In this invention, the phase change record ingredient with which a recording layer has a Sb_3Te metastable phase was chosen. This phase change record ingredient is known as an ingredient in which the high density record more than DVD-RAM or DVD-ROM was possible, and the repeat recording rate was excellent (for example, JP,2000-43415,A). Moreover, according to the official report, such a phase change record ingredient is explained to be the ingredient which has a metastable Sb_3Te phase belonging to space group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, and the lattice constant is about 0.62nm. Moreover, according to the official report, quenching after melting etc. generates such a metastable phase, and, unlike the recording layer of Sb-Te eutectic structure, phase separation is not carried out to Sb and Sb_2Te_3 , but becoming the crystal phase which is suitable for high density record, without turbulence of the record mark resulting from the grain boundary arising is explained.

[0026] With such a phase change record ingredient, both crystallization at the time of amorphous-izing at the time of record and elimination will once go into ** mode, and, in any [of record and elimination] case, record film once **** -comes to be easy. For this reason, at the time of the record which forms a Sb_3Te metastable phase, it is called for by the recording layer that heat can be stored and that a recording layer can be quenched after that.

[0027] Even if the dielectric protective layer in this invention can intercept a certain fixed time amount heat and has this dielectric protective layer after that from this, it is necessary to make quenching. So, I thought that this dielectric protective layer needed to be low-fee conductivity moderately.

[0028] Then, it looked for the ingredient with the same low-fee conductivity as ZnS-SiO_2 generally

used conventionally. Here, although measurement of the thermal conductivity of a thin film which forms a dielectric protective layer was generally difficult, it tried to attach the rank of thermal conductivity qualitatively by investigating the record sensibility at the time of changing the class of ingredient which fixes thickness uniformly and forms a dielectric protective layer.

[0029] It was checked that ingredients, such as the result, for example, SiN_x , and SiO_2 , have the large heat conductivity, the ingredient which used ZrO_2 (zirconium dioxide) as the principal component although it was not suitable for this invention has the low heat conductivity compared with ZnS-SiO_2 , and it is suitable as an ingredient which constitutes the dielectric protective layer in the phase change optical recording medium which used as the recording layer the phase change record ingredient which has the Sb_3Te metastable phase used by this invention.

[0030] When the ingredient which used such ZrO_2 as the principal component was used, probably because heat was not spread too much at the time of record, it was checked that a mark can be written in by the low jitter. Moreover, probably because there were few blots of the heat to an adjoining track, the advantage of being hard to produce a cross light was also accepted.

[0031] Furthermore, the ingredient of a zirconium dioxide system is very stable chemically, and rewriting nature and preservation dependability are raised repeatedly, without [therefore] having deliquescence with the phenomenon in which sulfur deviates with the heat of rewriting, and the moisture incorporated out of [after creating a phase change optical recording medium] an environment.

[0032] Moreover, thermal conductivity fell rather than ZrO_2 simple substance, what mixed Nb_2O_5 , Y_2O_3 , MgO and CaO , and a rare earth oxide to ZrO_2 showed low-temperature conductivity equivalent to $\text{ZrO}_2\text{-CrO}_2$, and it was checked that it is much more suitable as an ingredient which forms the dielectric protective layer used for this invention.

[0033] Moreover, since sulfur did not need to be made to contain in the ingredient which constitutes this dielectric protective layer when the dielectric protective layer which used such ZrO_2 as the principal component was chosen, it was checked that silver is contained as an ingredient which forms a reflective heat dissipation layer, and it is not necessary to make noble metals, such as palladium, not necessarily contain also as a subject.

[0034] When returning, even if it did not use ZnS-SiO_2 currently generally widely used as a dielectric protective layer, according to this invention, the phase change optical recording medium which was excellent in repeat record was obtained. Since it is not necessary to use ZnS-SiO_2 which contains sulfur in a dielectric protective layer according to this phase change optical recording medium, sulfuration degradation of the reflective heat dissipation layer which makes silver a subject is not carried out. Thereby, the chemical stability of a reflective heat dissipation layer was able to be improved.

[0035] Moreover, according to this invention person etc., it was found out that it is the optimal as an ingredient which constitutes the reflective heat dissipation layer of the phase change optical recording medium of this invention of not causing decline in the thermal conductivity by alloying as a cheap alloy system which maintains special features, such as a silver high reflection factor, high temperature conductivity, and high-speed membrane formation, and improves chemical stability although a silver-copper alloy raises silver corrosion resistance.

[0036] That is, although silver corrosion resistance improves by addition of Cu , the decline in the thermal conductivity by alloying can be controlled. Although there are few these corrosion-resistant improvement operations compared with Pd or Rh , such a reflective heat dissipation layer will touch the recording layer which serves as high temperature through the dielectric protective layer formed from the ingredient which used ZrO_2 as the principal component, and does not need to contain sulfur in this recording layer. In the phase change optical recording medium which uses as a recording layer by this the phase change record ingredient which has a Sb_3Te metastable phase, it becomes enough for the corrosion resistance as a reflective heat dissipation layer by choosing a silver-copper alloy as an ingredient. Thereby, according to such a configuration, all of the corrosion resistance of a reflecting layer, and a good recording characteristic and the dependability of repeat rewriting improve to coincidence.

[0037] moreover, such a silver-copper alloy -- an aluminium alloy -- a reflection factor -- high -- high-

speed membrane formation -- it can do -- and -- It is cheaper than gold, a silver-palladium alloy, and a silver-rhodium alloy.

[0038] A dielectric protective layer is intercepting heat as much as possible, and if it quenches after a recording layer fuses enough, it can perform fluctuation of a mark edge small here. Again Since it is seldom necessary to make a maximum temperature high in order to enlarge a cooling rate, the heat damage which rewrites and comes out decreases and the count of rewriting improves.

[0039] Below, the gestalt of operation of this invention is explained based on a drawing.

[0040] Drawing 1 is a sectional view which is an example of the operation gestalt of the phase change optical recording medium of this invention and in which showing the structure of the phase change optical recording medium 10.

[0041] In this phase change optical recording medium 10, the laminating of the lower dielectric protective layer 2 (the 1st lower dielectric protective layer 21, the 2nd lower dielectric protective layer 22), the phase change mold recording layer 3, the up dielectric protective layer 4, the reflective heat dissipation layer 5, the resin protective layer 6, and the method substrate 7 of lamination is carried out on the substrate 1.

[0042] Here, in this invention, the dielectric protective layer which intervenes between a recording layer and a reflective heat dissipation layer is equivalent to the up dielectric protective layer 4 by above-mentioned drawing 1. Here, it is expedient to have divided the dielectric protective layer into the upper part and the lower part, and it does not explain vertical relation. The essence of this invention is to have chosen the phase change record ingredient which has a Sb₃Te metastable phase as a phase change mold recording layer 3, have chosen the zirconium dioxide system which was excellent in low-ferve conductivity and chemical stability as an up dielectric protective layer 4, and have chosen the ingredient used as good Ag principal component of high temperature conductivity and chemical stability as a reflective heat dissipation layer 5. So, even if it is the phase change optical recording medium of the surface record mold with which the sequence of membrane formation becomes reverse, the essence of this invention is completely applicable similarly.

[0043] Moreover, as the following examples or the phase change optical recording medium of a DVD system sees, the phase change optical recording medium of this invention may be replaced with the substrate 7 for lamination, and may be the same or the structure where two different optical recording media of each other were stuck, through resin protective layer 6 grade.

[0044] Generally continuation membrane formation of the lower dielectric protective layer 2, the phase change mold recording layer 3, the up dielectric protection 4, and the reflective heat dissipation layer 5 is carried out in a vacuum by the sputtering method. The membrane formation approach has common creation by the goodness of cost and the controllability of membrane formation etc. to the magnetron sputtering method, although ion plating, vacuum deposition, etc. are considered.

[0045] A substrate 1 is transparent matter which the light for record playback penetrates, and, generally polycarbonate resin and glass are used. Although the thickness of a substrate 1 is not limited, by CD system, it is 0.6mm, for example in a 1.2mm and DVD system. In a special phase change optical recording medium, it does not restrict to this. Moreover, address information may be recorded on a substrate 1, or a concavo-convex pit and a concavo-convex groove may be formed for the tracking servo.

[0046] The lower dielectric protective layer 2 is usually formed by the sputtering method, it is optically transparent and the capacity which intercepts record film from moisture or gas is searched for. In the case of a phase change optical recording medium, ZnS-SiO₂ and TaO_x are common and this lower dielectric protective layer 2 can use the usual ingredient in this invention.

[0047] The thickness of this lower dielectric protective layer 2 also has the common range of 40nm - 250nm, without being limited especially. By CD system, the range of 50nm - 100nm is common in the range of 40nm - 90nm, and a DVD system. Thickness is determined from three elements of optical optical confinement, the heat cutoff to a substrate, and cutoff of the gas to a phase change mold recording layer, or moisture. Therefore, this thickness will be changed if the light wave length of record playback changes.

[0048] As such a lower dielectric protective layer 2, although it generally consists of ZnS-SiO₂ monolayers, you may be a double layer more than two-layer.

[0049] It is more desirable for there to be a barrier layer of a zirconium dioxide system, since it is good for the location which adjoins the phase change mold recording layer 3 at an about 10nm film if possible, since there is the need of once accumulating heat in the phase change mold recording layer 3, in this lower dielectric protective layer 2. In this drawing 1, the example of the two-layer structure of the 1st lower dielectric protective layer 21 and the 2nd lower dielectric protective layer 22 is shown in the lower dielectric protective layer 2 as an example, and this 2nd lower dielectric protective layer 22 corresponds to this barrier layer. The ingredient with which the desirable instantiation as a barrier layer of this zirconium dioxide system is used for an above-mentioned dielectric protective layer (or up dielectric protective layer 4 explained below) is illustrated.

[0050] The phase change mold recording layer 3 has the low melting point among melting elimination mold phase change ingredients as mentioned above by the matter which an optical constant changes and forms a record mark with the heat at the time of record, and uses the ingredient of the Sb₃Te metastable phase base with sufficient record sensibility. A typical thing is AgInSbTe put in practical use by CD-RW etc., in addition has GeInSbTe, GeGaSbTe, GeBiInSbTe, etc. In the case of these chalcogenide compounds, the difference between record and un-recording is made from a crystal and an amorphous state, and it is made refreshable.

[0051] Although the thickness of this phase change mold recording layer 3 generally uses the range of 5nm - about 100nm, it is desirable that it is the range of 10nm - about 30nm. If thickness is thicker than 100nm, the heat interference at the time of record becomes large, dispersion in the magnitude of a small mark may become large, the time-axis fluctuation of a signal may become large, and an error rate may become large as a result.

[0052] Moreover, if thinner than about 10nm, it may become that a record mark causes heat fluctuation and is easy to be eliminated also with the weak heat in playback light.

[0053] The ingredient of a zirconium dioxide system used for the dielectric protective layer which mainly mentioned above the up dielectric protective layer 4 for chemical stability and heat cutoff is chosen. Besides, in order that the thickness of the section dielectric protective layer 4 may carry out heat cutoff, the range of it is 10nm - about 100nm. In order to pass the heat at the time of record from the phase change mold recording layer 3 to the reflective heat dissipation layer 5 promptly, it is desirable to make this thickness into the thickness near 10nm - 30nm.

[0054] When it is optical recording equipment to which writing is performed by the drive equipped with pickup to which the numerical aperture (NA) of an objective lens becomes 0.8 or more, and from which light is extracted extremely, using blue glow, the thickness of the up dielectric protective layer 4 is still thinner, and good in 5nm - 10nm.

[0055] When seldom thinking recording density and repeat rewriting as important, this up dielectric protective layer 4 may be thickened. Thereby, record sensibility becomes good. Moreover, the phase contrast playback media which the reflection factor of a record mark and the elimination section is almost equivalent, and phase contrast is large, erase, and the remainder cannot produce easily can be made.

[0056] The reflective heat dissipation layer 5 is the silver-copper alloy which was chosen from the ingredient which makes silver a subject by the viewpoint of high temperature conductivity and chemical stability as mentioned above, and mainly contained copper in 0.5at(s)% - 10at% preferably from it. This reflective heat dissipation layer 5 can usually be formed by the sputtering method.

[0057] Although it is enough if there is about 50nm of thickness of this reflective heat dissipation layer 5 in respect of a reflection factor, from the field of heat dissipation, the one thicker than this is good and the range which is 80nm - about 250nm is common. That it is too thick not much does not become long and have a desirable baton on production.

[0058] Although a reflection factor and the virgin silver from the field of heat dissipation are best, even if copper is an ingredient with big thermal conductivity and it adds it to a silver degree at silver, thermal conductivity seldom falls. In order to improve silver corrosion resistance, there are many ingredients

which are effective in otherwise raising corrosion resistance like aluminum (aluminum) and an indium (In). However, when the thermal conductivity of the reflective heat dissipation layer 5 was closely related to the count of repeat rewriting of a phase change optical recording medium and thermal conductivity became small, it became clear by this invention person's etc. research that the count of rewriting also became small repeatedly under direct proportion.

[0059] Even if this inclination is a phase change record ingredient which contains Sb and Te similar to this invention in the phase change mold recording layer 3, it is the phenomenon of a proper at the phase change optical recording medium using the recording layer which was not remarkable and used Sb₃Te as the base with the phase change optical recording medium using the ingredient of germanium₂Sb₂Te₅ presentation of a compound presentation, for example. Since it is carried out by solid phase, the crystallization process for eliminating this in the compound presentation which uses this germanium₂Sb₂Te₅ as the base is considered because average record temperature becomes a little low.

[0060] Moreover, according to research of this invention persons, aluminum, In, and the alloying elements with which the effectiveness of the corrosion-resistant improvement in silver is expected like Sb were few, or it became clear that silver thermal conductivity was made low by several% of addition.

[0061] On the other hand, with the Ag-Cu alloy which added Cu, even if it made [many] the copper addition, it was checked that thermal conductivity hardly falls. Although addition of Pd and Cu to Ag was considered paying attention to the reflection factor etc. also in CD-R which is the conventional recordable CD, there was what [no] was considered as much as possible as a corrosion-resistant alloy which is large thermal conductivity paying attention to behavior with detailed thermal conductivity.

[0062] From the field of corrosion resistance [addition / copper] If many [too], corrosion resistance will deteriorate conversely. 0. The range of about 1at%-10at% is good, and the range which is about 0.5at%-3at% especially is the optimal amount.

[0063] By veneer media like CD system, the resin protective layer 6 is formed in order to protect the formed film. It serves as the work as a glue line for [for protection] sticking two sheets by the DVD system. Generally the ultraviolet curing mold resin of an organic system etc. is used. 1 micrometer - about 100 micrometers of thickness are common, and it is applied with a spin coat method. A spray type and a roll coat type do not interfere, either. A resin film may be stuck with a roll.

[0064] In this phase change optical recording medium, the light for record is irradiated from a substrate 1 side, the phase change of the phase change mold recording layer 3 is carried out, an optical constant is changed, and an information signal is recorded. And a playback light weaker than the time of record is hit, and optical constant change of a recording layer is reproduced as reflection factor change of light.

[0065] The membrane formation time amount of the reflective heat dissipation layer 5 compares an aluminium alloy, although [which carries out thickness membrane formation] it is the same. About 1/3 is good at 3. This is greatly effective for the tact-time compaction on manufacture of an optical recording medium, and leads to cost reduction.

[0066] Furthermore, since silver corrosion resistance is good compared with the phase change optical recording medium equipped with the virgin silver reflective heat dissipation layer, dependability and endurance have improved the phase change optical recording medium using the silver-copper alloy of this invention. The increment in the error rate when performing the retention test under the quality of elevated-temperature quantity is suppressed.

[0067]

[Example] Hereafter, although an example explains the effectiveness of this invention concretely, this invention is not limited to the configuration of the following examples.

[0068] Among the ingredients mixed to a zirconium dioxide, Y₂O₃, MgO and CaO, and ReOx (Re is rare earth) were the ingredients for making it the so-called fully stabilized zirconia, and the presentation ratio imitated them and they created it. The presentation range is also drawn from this knowledge.

[0069] In addition, as long as there was no notice, the phase change optical recording medium was made as an experiment by the following approaches, and the following examples estimated the property. The [prototype of phase change optical recording medium] diameter of 120mm, 0.6mm of board thickness, and a pitch 0.74micrometer spiral groove were formed. Using the polycarbonate substrate 1,

various film presentations of the lower dielectric protective layer 2, a recording layer 3, the up dielectric protective layer 4, and the reflective heat dissipation layer 5 etc. were changed, and the phase change optical recording medium was made as an experiment.

[0070] membrane formation -- all -- the product made from Anelva -- it carried out by the sputtering method using in-line sputtering system ILC-3105. Gas pressure is 2mm Torr. The presentation of a reflective heat dissipation layer used the alloy target beforehand created by this presentation.

[0071] Carried out the spin coat of the ultraviolet-rays hardening resin (Dainippon Ink SD301) after the spatter, it was made to harden by ultraviolet rays, and the resin protective layer 6 was formed.

[Characterization] Record playback was carried out by the drive with the optical pickup of 660nm and NA0.65. Record linear velocity was 3.5 m/s, carried out eight-to-fourteen modulation of the random digital signal, and recorded it with the recording density of 0.267micrometers/bit. In addition, in 6.8mW and bottom power, 0.1mW and playback power used [record peak power / 12mW and elimination power] 0.7mW. Moreover, the record pulse used what is specified by DVD-RW specification.

After performing ten trucks and 1000 times repeat rewriting in a location with a radius [of a [retention test] disk] of 30mm, it was left by the environment of 80-degree-C85%RH for 500 hours, and the jitter was measured again.

In the example 1 example 1, the phase change optical recording medium of the following film presentations was made as an experiment.

lower dielectric protective layer: -- 1st lower dielectric protective layer: -- ZnS-SiO₂ and 65nm of thickness -- the 2nd -- lower dielectric protective layer:(ZrO₂)_{100-x}(CrO₂)_x (a suffix x is mol%) 0, 10, 20, 30, 40 or 50, 5nm recording layer:Ag₃In₅Sb₆₀Te₃₀germanium₂ (at%) of thickness, 15nm up dielectric protective layer of thickness : (ZrO₂)_{100-x}(CrO₂)_x (a suffix x is the same as the above-mentioned 2nd lower dielectric protective layer), 15nm reflective heat-dissipation layer of thickness: An Ag-2at%Cu alloy and 150nm of thickness, using ZrO₂-CrO₂ as a target, in addition, by the RF, formation of a dielectric protective layer carried out sputtering, and formed membranes.

[0072] The clear board (substrate 7 for lamination) without the film was stuck on the top face of a resin protective layer which consists of ultraviolet-rays hardening resin of the above phase change optical recording medium with the pressure sensitive adhesive sheet, and it considered as the evaluation disk. The sum total thickness of this ultraviolet-rays hardening resin and a lamination sheet was about 50 micrometers.

[0073] Melting crystallization of this evaluation disk was carried out with laser light, it initialized, and the recording characteristic was evaluated.

[0074] In order for record power to be good at about 12mW, sensibility is improving compared with 13mW or more at the time only of ZnS-SiO₂.

[0075] In what has the good property of this evaluation disk, the jitter after first time record (σ/T_w) was 6.5%. Moreover, the jitter after 1000 repeat rewritings was 7.2%, the jitter after 100,000 repetitions was also 9% or less, and its rewriting nature was also repeatedly good very.

[0076] In the retention test of this evaluation disk, the average jitter of middle 3 truck after preservation was 8% to the initial jitter having been 7.2%, and degradation was small. Moreover, the pinhole was not generated although how to hold up the evaluation disk after this retention test to a lamp visually, and able to do a pinhole was observed.

[0077] When the ratio of the chromium dioxide of a dielectric protective layer was increased, the absorption of light became large and the reflection factor of a disk fell. Therefore, rewriting nature and sensibility had the value of x repeatedly good at mol % in the about ten to 20 range preferably [making diacid-ized chromium contain]. Moreover, in this range, the reflection factor fall was also a tolerance limit.

[0078] Moreover, it was a result with it better [to mix / rather than / something using a zirconium dioxide simple substance]. This considers since crystallinity worsens by mixing of an ingredient of a different kind and it becomes amorphous appearance.

In the example 2 example 2, the phase change optical recording medium of the following film presentations was made as an experiment.

lower dielectric protective layer: -- 1st lower dielectric protective layer: -- ZnS-Nb 2O₅ (15wt%) -- The 2nd lower dielectric protective layer of 65nm of thickness : (ZrO₂) 80 (Nb 2O₅) 20 (a suffix is mol%), 5nm recording layer of thickness : germanium₃In₅Sb₆Te₃₀ (a suffix is at%), 15nm up dielectric protective layer of thickness : (ZrO₂) 80 (Nb 2O₅) 20 (a suffix is mol%), 16nm reflective heat-dissipation layer of thickness: An Ag-2at%Cu alloy and 150nm of thickness, using 80 (ZrO₂) (Nb 2O₅) 20 (a suffix being mol%) as a target, in addition, by the RF, formation of a dielectric protective layer carried out sputtering, and formed membranes.

[0079] Another disk and the recording surfaces which created the above phase change optical recording medium in the same process were stuck with the pressure sensitive adhesive sheet, and it considered as the evaluation disk. The sum total thickness of ultraviolet-rays hardening resin and a lamination sheet was about 50 micrometers.

[0080] Melting crystallization of this evaluation disk was carried out with laser light, it initialized, and the recording characteristic was evaluated.

[0081] The jitter after first time record of the property of this evaluation disk (σ/T_w) was 6.9%, and the jitter after 1000 repeat rewritings was 7.8%.

[0082] In the retention test of this evaluation disk, the jitter after preservation of middle 3 truck was an average of 8.2% to 7.8%, and the early jitter of degradation was small. The pinhole was not generated although how to hold up the disk after this retention test to a lamp visually, and able to do a pinhole was observed.

[0083] When the ratio of the niobium oxide in the zirconium dioxide of a dielectric protective layer was shaken at the step 10% from five-mol % to 35-mol %, and there were too many contents of niobium oxide, the absorption of light became large and the reflection factor of an evaluation disk fell. Therefore, a lot can seldom be put in, but the range of about 5-20 mol % has [the content of niobium oxide] repeatedly good rewriting nature, and sensibility is . The reflection factor fall was also a tolerance limit. In the example 3 example 3, the phase change optical recording medium of the following film presentations was made as an experiment.

Lower dielectric protective layer (monolayer) : ZnS-SiO₂ (20at%), 75nm recording layer:Ag₃In₅Sb₆Te₃₀germanium₂ (at%) of thickness, 15nm up dielectric protective layer of thickness : (ZrO₂) 90 (Y₂O₃) 10 (a suffix is mol%), 15nm reflective heat-dissipation layer of thickness: Another disk and the recording surfaces which created the Ag-2at%Cu alloy and the phase change optical recording medium of 150nm or more of thickness in the same process as well as an example 2 were stuck with the pressure sensitive adhesive sheet, and it considered as the evaluation disk. The sum total thickness of ultraviolet-rays hardening resin and a lamination sheet was about 50 micrometers.

[0084] Melting crystallization of this evaluation disk was carried out with laser light, it initialized, and characterization was performed.

[0085] The jitter after first time record of the property of this evaluation disk (σ/T_w) was 7.6% after ***** and 1000 repeat rewritings at 7.0%.

[0086] Moreover, in the retention test of this evaluation disk, the jitter after preservation of middle 3 truck was an average of 8.2% to an early jitter being 7.6%, and degradation was small. Moreover, the pinhole was not generated although how to hold up the evaluation disk after this retention test to a lamp visually, and able to do a pinhole was observed.

[0087] If especially the mixture of a zirconium dioxide and yttrium oxide has a low sputtering yield and there are not much many yttrium systems in respect of membrane formation nature, a substrate may receive a damage with heat during membrane formation. I think that addition of the yttrium oxide which is about [that the so-called fully stabilized zirconia is formed for pulling out the advantage of the zirconium dioxide of this invention] 10 mol % is good.

In the example 4 example 3, the phase change optical recording medium of the following film presentations was made as an experiment.

Lower dielectric protective layer (monolayer) : ZnS-SiO₂ (20at%), 75nm recording layer:Ag₃In₅Sb₆Te₃₀germanium₂ (at%) of thickness, 15nm up dielectric protective layer of thickness : (ZrO₂) 90 (MgO) 10 (a suffix is mol%), 15nm reflective heat-dissipation layer of thickness:

Another disk and the recording surfaces which created the Ag-2at%Cu alloy and the phase change optical recording medium of 150nm or more of thickness in the same process as well as an example 2 were stuck with the pressure sensitive adhesive sheet, and it considered as the evaluation disk. The sum total thickness of ultraviolet-rays hardening resin and a lamination sheet was about 50 micrometers.

[0088] Melting crystallization of this evaluation disk was carried out with laser light, it initialized, and the recording characteristic was evaluated.

[0089] The jitter after first time record of the property of this evaluation disk (σ/T_w) was 7.5%, and the jitter after 1000 repeat rewritings was 8.2%.

[0090] In the retention test of this evaluation disk, the jitter after preservation of middle 3 truck was an average of 8.6% to an early jitter being 8.2%, and degradation was small. Moreover, the pinhole was not generated although how to hold up the evaluation disk after this retention test to a lamp visually, and able to do a pinhole was observed.

In the example 5 example 5, the phase change optical recording medium of the following film presentations was made as an experiment..

Lower dielectric protective layer (monolayer) : ZnS-SiO₂ (20at%), 75nm recording layer:Ag₃In₅Sb₆₀Te₃₀germanium₂ (at%) of thickness, 15nm up dielectric protective layer of thickness : (ZrO₂) 90 (CaO) 10 (a suffix is mol%), 15nm reflective heat-dissipation layer of thickness:

Another disk and the recording surfaces which created the Ag-1at%Cu alloy and the phase change optical recording medium of 150nm or more of thickness in the same process as well as an example 2 were stuck with the pressure sensitive adhesive sheet, and it considered as the evaluation disk. The sum total thickness of ultraviolet-rays hardening resin and a lamination sheet was about 50 micrometers.

[0091] With laser light, melting crystallization was carried out and this evaluation disk was initialized.

[0092] The property of this evaluation disk was 7.3%, and the jitter after first time record (σ/T_w) was 7.7% after 1000 repeat rewritings.

[0093] In the retention test of this evaluation disk, the jitter after preservation of middle 3 truck was an average of 8.7% to an early jitter being 7.7%, and degradation was small. Moreover, the pinhole was not generated although how to hold up the evaluation disk after this retention test to a lamp visually, and able to do a pinhole was observed.

Except having used what mixed two or more oxides which set to 77(ZrO₂) (Y₂O₃) 3 (TiO₂) 20 (a suffix is mol%) the film presentation included in an example 6 up dielectric protective layer, and are contained in a zirconium dioxide, the phase change optical recording medium was made as an experiment like the example 5, and the evaluation disk was obtained.

[0094] The property of this evaluation disk was good, and although how to hold up the evaluation disk after a retention test to a lamp, and able to do a pinhole was observed, the pinhole was not generated and jitter degradation was small.

Although it was the same phase change optical recording medium as example 7 example 1, the reflective heat dissipation layer was set to pure Ag. Record playback and a retention test as well as [completely] an example 1 were performed. The early jitter and the situation of degradation by repeat record were almost equivalent.

[0095] The jitter after the retention test of the truck rewritten 1000 times had become 9.4%, and its degradation was larger than the time of an Ag-Cu alloy. The pinhole was accepted by pinhole observation visually. Many several 10-micrometer pinholes had occurred all over the disk.

Although it was the same phase change optical recording medium as example 8 example 1, the evaluation disk was made as an experiment by setting a reflective heat dissipation layer to Ag-40at%Cu.

[0096] Record playback and a retention test as well as [completely] an example 1 were performed. The early jitter and the situation of degradation by repeat record were almost equivalent to the example 1.

[0097] The jitter after the retention test of the truck rewritten 1000 times had become 13%, and its degradation was larger than the time of an Ag-2at%Cu alloy. The drop out was observed a little. In addition, the pinhole was not accepted in pinhole observation visually.

[0098] It was checked from the above examples 1, 7, and 8 as an ingredient which constitutes a

reflective heat dissipation layer that the silver-copper alloy which blended the copper specified quantity is suitable.

Although it was the same phase change optical recording medium as example of comparison 1 example 1, the up dielectric protective layer was made into ZnS-SiO₂. Record playback and a retention test as well as [completely] an example 1 were performed. The early jitter and the situation of degradation by repeat record were almost equivalent.

[0099] After the retention test of the truck rewritten 1000 times, much drop outs occurred to the signal and it had become a burst error. Moreover, in pinhole observation visually, although the pinhole was not accepted, when the reflecting layer side was observed with the optical microscope, many sunspots were observed. This is presumed to be the sulfide of Ag and is considered to be the cause of this an error.

[0100] Since degradation of the silver of the reflective heat-dissipation layer by the combination of the up dielectric protective layer which uses a zirconium dioxide as a principal component which does not contain the Ag-Cu alloy reflecting layer and the sulfur of this invention not having sulfur in the copper low cost and the copper dielectric protective layer as an additive of a reflective heat dissipation layer can be prevented from the above example and example of a comparison, it can provide by low cost rather than it creates the phase change optical recording medium which used the conventional AgPd system alloy as the reflective heat-dissipation layer.

[0101] Moreover, the thing of the Sb₃Te base was chosen as a recording layer, and a very good jitter and reliable repeat rewriting nature have been gained by combining the quenching effectiveness realizable only into the Ag-Cu alloy just behind that with heat insulation of a certain time amount.

[0102] As mentioned above, although explained per gestalt of implementation of invention, this invention is not limited to the gestalt of this operation. For example, in the above explanation, although explained per erasable phase change optical recording medium, the phase change optical recording medium of a postscript mold is also realizable with the almost same ingredient and lamination as an erasable type. In this case, it continues for a long period of time more in that there is no reversibility, information can be recorded and saved, and theoretic almost semipermanent preservation is attained.

[0103]

[Effect of the Invention] As explained above, also when the ingredient which made the subject silver cheap as an ingredient of a reflective heat dissipation layer by choosing appropriately the ingredient which constitutes a recording layer, and the ingredient which constitutes a wrap dielectric protective layer for the recording layer is used according to invention according to claim 1, a phase change optical recording medium with the high dependability as material for optical recording can be offered.

[0104] According to invention according to claim 2, the optimal ingredient which was excellent in stability in the ingredient which used ZrO₂ as the principal component was chosen by choosing fully stabilized zirconia as an ingredient which used ZrO₂ as the principal component.

[0105] According to invention according to claim 3, the concrete presentation of the optimal ingredient was chosen in the ingredient which used ZrO₂ in a phase change optical recording medium according to claim 1 as the principal component.

[0106] When according to invention according to claim 4 a reflective heat dissipation layer is an Ag-Cu alloy and the content of Cu is $0.1 \leq \text{Cu/Ag} \leq 10$ (Cu/Ag expresses a mole ratio among a formula.) Since the stability and the thermal conductivity of a reflective heat dissipation layer increase in addition to the operation effectiveness according to claim 1 to 3 The phase change optical recording medium equipped with a very good jitter and reliable repeat rewriting nature has been offered by combining the quenching effectiveness realizable only into the Ag-Cu alloy heat insulation of a certain time amount, and just behind that.

[0107] According to invention according to claim 5, when the recording layer of the dielectric protective layer formed from the ingredient which used ZrO₂ as the principal component is pinched from both sides, high sensitivity-ization of a phase change optical recording medium is expected.

[Translation done.]